

№ 681

**ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ  
СОЕДИНЕНИЯ**

Методические указания  
*к внеаудиторной самостоятельной работе по химии  
для студентов 1-го курса всех специальностей*

Воронеж 2011

Библиотека ВГАСУ

УДК 54.00: 691(07)  
ББК 24: 38.8я7

*Составители*  
*Л.Г. Барсукова, С.С. Глазков*

**Высокомолекулярные соединения:** метод указания к внеаудиторной самостоятельной работе по химии для студ. 1-го курса всех спец. / Воронеж. гос. арх.-строит. ун-т; сост. : Л.Г. Барсукова, С.С. Глазков. – Воронеж, 2011. – 41 с.

Методические указания содержат краткие теоретические сведения по химии высокомолекулярных соединений: классификация, номенклатура, методы и способы получения, физико-химические и химические свойства, стабилизация и применение полимеров. Приводятся контрольные вопросы и упражнения, типовые задачи к контрольным работам.

Предназначены для студентов 1-го курса всех специальностей.

Ил. 2. Табл. 1. Библиогр.: 5 назв.

УДК 54.00: 691(07)  
ББК 24: 38.8я7

*Печатается по решению редакционно-издательского совета  
Воронежского государственного архитектурно-строительного  
университета*

*Рецензент – Г.В.Шаталов, докт. хим. наук, профессор кафедры  
высокомолекулярных соединений и коллоидов  
Воронежского государственного университета*

## Введение

Человечество давно использует природные полимерные материалы в своей жизни. Это кожа, мех, шерсть, шелк, хлопок и т.п., используемые для изготовления одежды; различные связующие (цемент, известь, глина), образующие при соответствующей обработке полимерные тела, используемые как строительные материалы.

Промышленное производство полимеров развивалось в двух направлениях – путем переработки природных органических полимеров (целлюлозы, крахмала, каучука) и путем получения синтетических полимеров из низкомолекулярных органических веществ (волокна, резина, пластмассы). По своей значимости для человечества с высокомолекулярными материалами конкурируют лишь металлы как конструкционные материалы, топливо как источник энергии и пищевые продукты (причем последние в значительной степени состоят из высокомолекулярных веществ).

С каждым годом возрастает производство синтетических полимеров. К 90 –м гг. XX в. ежегодное потребление полимерных материалов достигло в развитых странах высокого уровня:

Германия	США	Швеция	Япония	Италия	Франция ( в кг в год на душу населения )
101,9	75,8	67,9	57,8	53,0	50,6

Массовое производство полимерных материалов базируется на цепных полимерах, объемы производства которых составили ( млн т в год ):

полиэтилен.....	31,9	полиамиды.....	4,5
поливинилхлорид.....	21,0	полиуретаны.....	5,2
полистирол.....	12,0	фенопласты.....	3,5
полипропилен.....	12,0	аминопласты.....	1,0
		эпоксидные смолы.....	0,7

Знание химии полимеров очень важно для специалистов любого профиля. Данная методическая разработка должна помочь студентам освоить основные понятия химии высокомолекулярных соединений и подготовиться к выполнению лабораторных работ, интернет-тестированию и экзамену.



Высокомолекулярные соединения (ВМС) – это химические вещества с большой молекулярной массой, достигающей порой нескольких миллионов. Молекулы высокомолекулярных соединений вследствие их большой величины называют макромолекулами, которые состоят из огромного количества элементарных повторяющихся звеньев, соединенных между собой обычными ковалентными связями. Например, молекулы полиэтилена



построены из одинаковых участков цепи – остатков мономеров, из которых этот полимер получен



Число элементарных звеньев в макромолекуле ( $n$ ) является одной из главных характеристик полимера и называется степенью полимеризации. Между этой величиной и молекулярной массой полимера ( $M$ ) имеется следующее соотношение

$$n = \frac{M}{m}$$

где  $m$  - молекулярная масса элементарного звена.

Отсюда молекулярная масса полимера равна  $M = m \cdot n$ . Полимеры с высокой степенью полимеризации называются высокополимерами, а с небольшой – олигомерами.

Вследствие того, что у разных молекул одного и того же полимера степень полимеризации имеет разные значения, то и  $M$  полимера не является величиной постоянной, как это имеет место для низкомолекулярных соединений. Молекулярная масса полимера – не константа, а величина среднестатистическая ( $\bar{M}$ ). Величина  $\bar{M}$  не может однозначно характеризовать полимер, так как при одинаковой средней молекулярной массе различные образцы одного и того же полимера могут отличаться соотношением количества различных полимергомологов. Для описания количественного распределения молекул полимера с различной молекулярной массой вводится понятие степени полидисперсности.

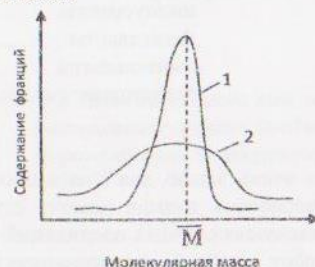


Рис. 1. Кривые распределения полимера по молекулярной массе

Степень полидисперсности полимера определяется предельными значениями средних молекулярных масс фракций и выражается кривыми распределения полимера по молекулярной массе (рис. 1). Полимер, характеризующийся кривой 1, более однороден по молекулярной массе, чем полимер с кривой распределения 2, а следовательно более стабилен по свойствам, хотя оба образца имеют одинаковую среднюю молекулярную массу ( $\bar{M}$ ).

## Классификация полимеров

Большое разнообразие полимеров привело к необходимости их классификации, в основу которой положены характерные свойства и состав полимеров. Однако универсальной классификации пока нет.

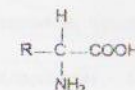
### 1. По происхождению

В соответствии с распространенностью в окружающем нас мире полимеры располагаются в ряд: природные неорганические >> природные органические > синтетические полимеры.

**Органические высокомолекулярные соединения (биополимеры)** являются основой живой природы. Важнейшие высокомолекулярные соединения, входящие в состав растений: целлюлоза, крахмал, лигнин. Образование высших полисахаридов – важнейший конечный результат ассимиляционного процесса (фотосинтеза), суммарно выражаемого уравнением:



В основе животного мира также лежат высокомолекулярные соединения – белки. Эти полимеры построены из 20 типовых – аминокислот общей формулы:



Белки – строительный материал живых организмов и биокатализаторы. Мышцы, соединительные ткани, мозг, кровь, кожа, волосы, шерсть, рог состоят из полимерных белковых веществ.

Исключительную роль в жизнедеятельности животных и растительных организмов играют высокомолекулярные нуклеиновые и дезоксирибонуклеиновые кислоты, которые принимают участие в биосинтезе белков и являются материальными носителями наследственности соответственно.

**Природные неорганические полимеры** составляют основу земной коры, толщина которой равна 15 км (литосфера). Основной горной породой являются базальты, состоящие в основном из полимерного кремниевого оксида ( $\text{SiO}_2$ ), и в значительно меньшей степени высокомолекулярных сложных силикатов алюминия и железа. Полимерный кремниевый ангидрид: кварц, несок, топаз, опал, аметист. Полимерный оксид алюминия ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ),



встречается в природе в виде корунда, рубина, сапфира. Высокомолекулярными соединениями являются природные модификации углерода: алмаз, графит, аморфный углерод. Полисиликаты, которые широко встречаются в природе и нашли большое практическое применение, это глина, тальк, асбест, цеолиты и др.

До настоящего времени не удалось получить в молекулярнодисперсном состоянии неорганические высокомолекулярные соединения и определить их молекулярную массу, поэтому нет возможности рассматривать свойства неорганических полимеров в связи с размерами, формой и строением макромолекул. Однако успехи химии органических высокомолекулярных соединений должны привести к развитию и в химии неорганических полимеров. Успешным шагом в этом направлении является синтез и изучение элементоорганических полимеров, например, полисилоксанов.

Человечество в своей практике очень широко использует неорганические и органические высокомолекулярные соединения природного происхождения. Высокомолекулярные соединения являются основной составной частью большого числа конструктивных материалов. Некоторые отрасли промышленности заняты расщеплением природных полимеров, а также химико-технологическими процессами модификации свойств природных полимеров, в результате чего рождаются материалы с новыми свойствами, так называемые искусственные полимеры. Последнее в основном относится к переработке природных волокон, древесины, натурального каучука (ацетатное волокно, вискоза, киноплёнка, карбоксиметилцеллюлоза – КМЦ, резина и др.).

С каждым годом растёт производство синтетических полимеров, т.е. высокомолекулярных соединений, получаемых синтетически из низкомолекулярных исходных продуктов.

2. По элементному составу основной цепи макромолекул полимеры разделяются на три группы:

**Карбоцепные полимеры** – макромолекулярные цепи полимера состоят лишь из атомов углерода



или



Атомы углерода основной цепи могут быть связаны с атомами водорода или с какими-либо другими атомами или группами.

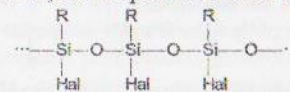
**Гетероцепные полимеры** – макромолекулярные цепи полимера построены из двух или большего числа разных элементов, например, углерода и кислорода, углерода и азота и т.п.



или



**Элементоорганические полимеры** – макромолекулярные цепи полимера состоят из атомов кремния, кислорода, алюминия, соединённых в свою очередь как с неорганическими, так и органическими группами



### 3. Макромолекулы полимеров могут иметь линейное строение

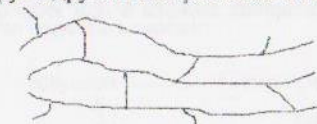


Макромолекулы линейных полимеров представляют собой длинные цепи, у которых длина в сотни и тысячи раз превышает поперечный размер. К линейным полимерам относится целлюлоза, натуральный каучук и очень большое число синтетических высокомолекулярных соединений.

Молекулы **разветвлённых полимеров** представляют собой длинные цепи с боковыми ответвлениями.



**Пространственные полимеры (сетчатые)** построены из длинных цепей, соединённых друг с другом поперечными химическими связями



Связывающие цепи во много раз короче основных цепей и являются как бы «сшивающими мостиками». Примерами пространственных природных полимеров является алмаз (C)<sub>n</sub>, кварц (SiO<sub>2</sub>)<sub>n</sub>, шерсть. Известно большое число синтетических пространственных полимеров: резина, глифталь, резит и др.

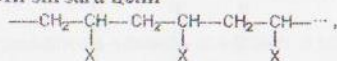
Приведённая выше классификация рассматривает лишь «скелет» макромолекулы. Если же учитывать **пространственное расположение заместителей основной цепи**, то линейные полимеры разделяются на:

4. **Стереорегулярные**, в молекулах, которых существует строгий порядок в расположении заместителей относительно плоскости основной цепи и **нестереорегулярные (атактические)**. Первые выгодно отличаются своими физико-механическими свойствами: обладают повышенной плотностью, более высокой температурой плавления, повышенной прочностью и являются, как правило, кристаллическими. Стереорегулярные полимеры впервые были получены в 1955 году по методу Циглера – Натта.

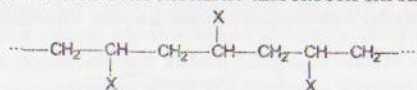


Для стереорегулярной структуры полимерной цепи можно представить два случая:

в **изотактическом** полимере заместители атомов расположены по одну сторону от плоскости зигзага цепи



в **синдиотактическом** полимере происходит регулярное чередование расположения заместителей относительно плоскости зигзага цепи

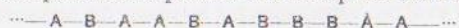


Стереорегулярную структуру имеют большинство природных полимеров, например, натуральный каучук.

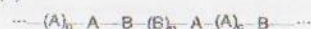
5. По химическому составу элементарных звеньев цепи различают **гомополимеры**, построенные из одинаковых элементарных звеньев,



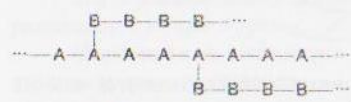
и **сополимеры**, построенные из разных элементарных звеньев,



Часто в состав сополимера входят целые блоки, построенные из элементарных звеньев одного вида,



Такие сополимеры получили название **блоксополимеры**. Если блоксополимер имеет разветвленную структуру с длинными боковыми цепями, состоящими из одинаковых элементарных звеньев и при этом отличных от основной цепи,



, то такие полимеры называются **привитыми**.

6. По отношению к температуре полимеры подразделяются на **термопласты** и **реактопласты**.

Термопластичными называют полимеры, свойства которых меняются обратимо при нагревании, т.е. размягчаясь при нагревании, они снова затвердевают при охлаждении.

Терморезистивные полимеры при нагревании выше определенной температуры необратимо переходят в неплавкое и нерастворимое состояние.

7. По отношению к механической деформации полимеры делятся на **эластомеры** и **пластомеры**.

Эластомеры под влиянием небольших нагрузок обнаруживают большую обратимую деформацию растяжения. Круг эластомеров достаточно узок: полимеры диеновых мономеров, полисилоксаны, резина.

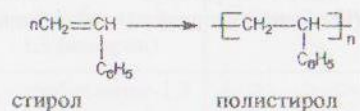
Пластомеры обладают в тысячу раз меньшей деформацией, чем эластомеры. К ним относится широкий круг полимеров, используемых в основном для приготовления пластмасс различного назначения (полиэтилены, полистирол, поливинилхлорид, полиэферы, полиамиды, фенопласты, аминопласты и др.).

## Номенклатура полимеров

Номенклатура, т.е. принципы и правила названия полимеров должны позволять воспроизвести химическое строение полимера, исходя из его названия, и сделать легко узнаваемыми наиболее распространенные полимеры. Одна номенклатура эту задачу выполнить не может, поэтому в настоящее время существует несколько номенклатур.

**Тривиальная номенклатура** включает торговые названия, которые не несут информации о химическом строении полимера, но за этими названиями стоят хорошо известные потребителю и тем более специалисту многотонажные полимеры. Например, политетрафторэтилен широко известен под торговым названием тефлон, фенопласты, аминопласты, поликарбонаты, нейлон и многие другие.

**Рациональная номенклатура** широко применяется по отношению к полимерам, получаемым методом цепной полимеризации. Перед названием мономера ставится приставка «поли», а если название мономера включает несколько слов, то оно берется в скобки:



стирол

полистирол

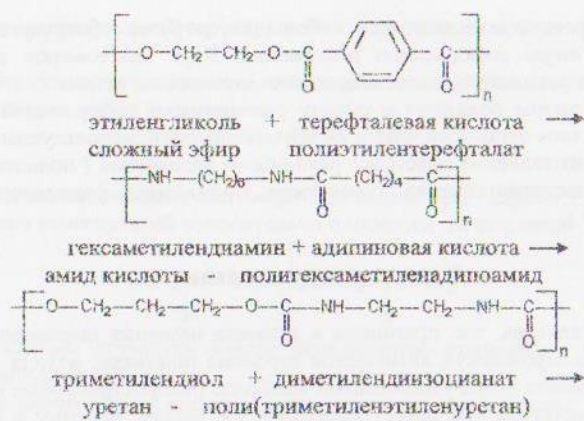


винилхлорид

поливинилхлорид.

Для полимеров, полученных из двух мономеров, например, реакцией поликонденсации, более общей является номенклатура, основанная на строении элементарного звена полимерной цепи. В этом случае после приставки «поли» в скобках приводится название мономерного звена, причем та часть названия, которая определяет принадлежность полимера к данному классу, приводится последней. Например,





Названия полимеров по систематической номенклатуре очень сложны и громоздки, так что в основном эта номенклатура используется учеными и узкими специалистами и для пользования ею нужно знание номенклатуры низкомолекулярных соединений. В данном случае приводятся названия полимеров на основе виниловых мономеров по систематической номенклатуре:

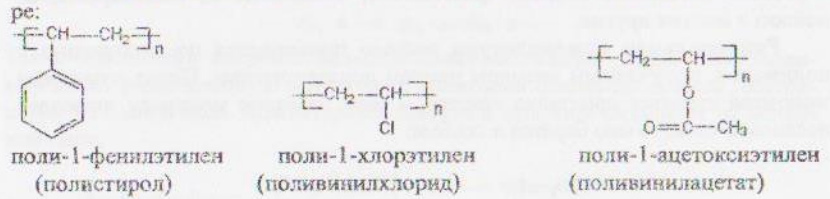


Таблица 1  
Формулы и названия наиболее распространенных полимеров и их исходных мономеров

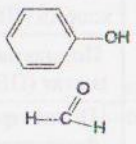
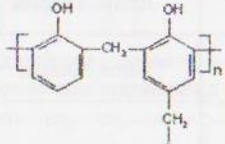
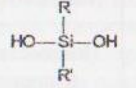
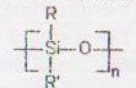
Формула мономера	Название мономера	Формула полимера	Название полимера
1	2	3	4
$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	Этилен	$\left[ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \right]_n$	Полиэтилен
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$	Пропилен	$\left[ \text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3) \right]_n$	Полипропилен

Продолжение таблицы 1

1	2	3	4
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$	Стирол (винилбензол)	$\left[ \text{CH}_2-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) \right]_n$	Полистирол (поливинилбензол)
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Cl}$	Винилхлорид	$\left[ \text{CH}_2-\text{CH}(\text{Cl}) \right]_n$	Поливинилхлорид (ПВХ)
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOCH}_3$	Винилацетат	$\left[ \text{CH}_2-\text{CH}(\text{COOCH}_3) \right]_n$	Поливинилацетат (ПВА)
$\text{CF}_2=\text{CF}_2$	Тетрафторэтилен	$\left[ \text{CF}_2-\text{CF}_2 \right]_n$	Политетрафторэтилен (тефлон, фторопласт)
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COOCH}_3$	Метилвый эфир метакриловой кислоты (метилметакрилат)	$\left[ \text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{COOCH}_3) \right]_n$	Полиметилметакрилат (плексиглас)
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOCH}_3$	Метилый эфир акриловой кислоты (метилакрилат)	$\left[ \text{CH}_2-\text{CH}(\text{COOCH}_3) \right]_n$	Полиметилакрилат
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN}$	Нитрил акриловой кислоты (акрилонитрил)	$\left[ \text{CH}_2-\text{CH}(\text{CN}) \right]_n$	Полиакрилонитрил (нитрон)
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	Бутадиен-1,3 (дивинил)	$\left[ \text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2 \right]_n$	Полибутадиен (каучук СКБ)
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{CH}_2$	2-метилбутадиен-1,3 (изопрен)	$\left[ \text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{CH}_2 \right]_n$	Полиизопрен (натуральный каучук)
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{Cl})-\text{CH}=\text{CH}_2$	2-хлорбутадиен-1,3 (хлоропрен)	$\left[ \text{CH}_2-\text{C}(\text{Cl})=\text{CH}-\text{CH}_2 \right]_n$	Полихлоропрен
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$	Бутадиен + стирол	$\left[ \text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) \right]_n$	Полибутадиенстирол (бутадиенстирольный каучук)
$\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH} + \text{HOOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}$	Этиленгликоль + терефталевая кислота	$\left[ \text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO} \right]_n$	Полиэфир-полиэтилентерефталат (лавсан)
$\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH} + \text{NH}_2-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}_2$	Адипиновая кислота + гексаметилендиамин	$\left[ \text{CO}-(\text{CH}_2)_4-\text{CO}-\text{NH}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH} \right]_n$	Полиамид (найлон)

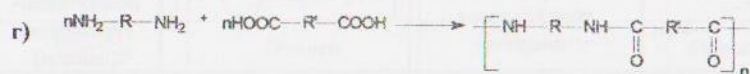
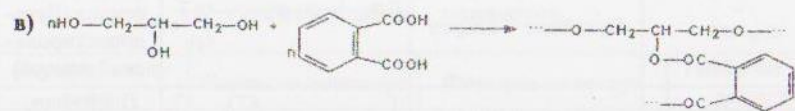
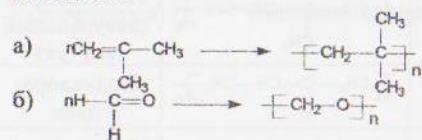


Окончание таблицы 1

1	2	3	4
$\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_5-\text{COOH}$	Аминокaproновая кислота	$[-\text{NH}-(\text{CH}_2)_5-\text{CO}-]_n$	Полиаминокaproновая кислота (капролон)
	Фенол + формальдегид		Фенолоформальдегидные смолы: новолак, резол, резит (фенопласты)
$\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$	Этиленгликоль	$[-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-]_n$	Полиэфир, полиэтиленгликоль
$\text{OCN}-\text{R}-\text{NCO}$ $\text{HO}-\text{R}'-\text{OH}$	Диизоцианат + гликоль	$[-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-\text{R}-\text{NH}-\text{O}-\text{R}'-\text{O}-]_n$	Полиуретан
	Диалкилсиландиол		Кремнийорганический полимер

## Вопросы для самоподготовки

1. Назовите следующие полимеры и определите, к какому классу они относятся:



2. Какова средняя степень полимеризации полипропилена, имеющего среднюю молекулярную массу  $M = 28000$  г/моль?

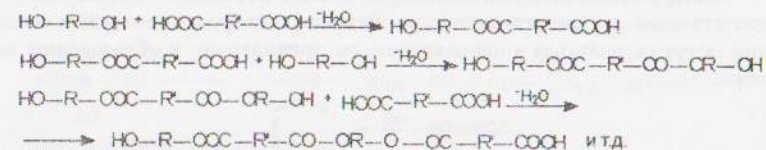
3. Приведите примеры синтетических и искусственных полимеров и укажите их класс по составу и строению.

4. Каковы соотношения между мономерами, олигомерами и полимерами?

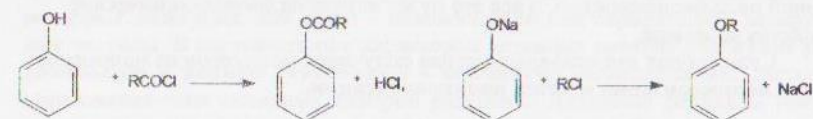
## Синтез высокомолекулярных соединений

Исходными веществами для синтеза высокомолекулярных соединений являются низкомолекулярные вещества (мономеры), имеющие как минимум две функциональные группы, способные взаимодействовать по крайней мере с двумя другими молекулами мономеров.

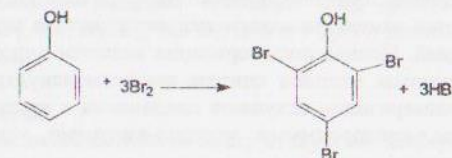
Уксусная кислота и этиловый спирт монофункциональны, они не образуют полимеров. Двухатомный спирт и двухосновная кислота бифункциональны, они образуют при взаимодействии эфиры, содержащие в молекуле по-прежнему две функциональные группы, которые снова могут вступать в реакцию конденсации с мономерами и образовывать, в конце концов, высокомолекулярное соединение.



Функциональность химических соединений не является постоянной величиной и может изменяться в зависимости от условий реакции. Так фенол в реакциях образования простых и сложных эфиров монофункционален:

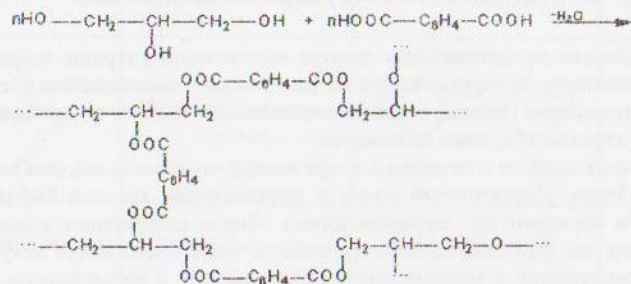


а в реакциях замещения и реакциях конденсации с альдегидами трифункционален:

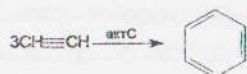




Молекулы полимеров, синтезированные из бифункциональных соединений, имеют линейное строение, если же функциональность исходного мономера больше двух, то получаются полимеры с разветвленной цепью или пространственной структурой:



Полифункциональность мономера является необходимым условием, но недостаточным для синтеза полимера. Реакции полифункциональных соединений могут развиваться в направлении, не приводящем к образованию полимера:

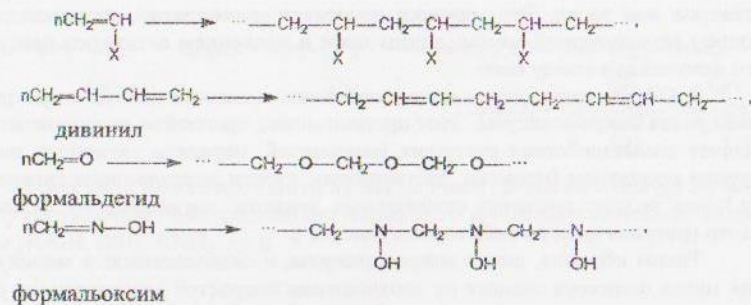


Характерной особенностью синтеза высокомолекулярных соединений является влияние условий синтеза на свойства образующегося продукта. В зависимости от метода и условий синтеза полимера меняется его средняя молекулярная масса, строение, а при одинаковой ( $\bar{M}$ ) полимеры могут обладать разной полидисперсностью, и все это будет влиять на физико-химические свойства полимера.

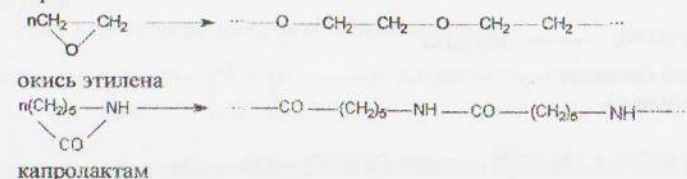
Существуют два основных метода получения полимеров из мономеров: метод полимеризации и метод поликонденсации.

### Цепная полимеризация

Реакция соединения большого числа молекул мономера, при которой не происходит выделения побочных низкомолекулярных продуктов, т.е. если она не сопровождается изменением элементарного состава мономера, называется полимеризацией. Цепная полимеризация является одним из наиболее широко распространенных методов синтеза высокомолекулярных соединений. В реакцию полимеризации вступают соединения с кратными углерод-углеродными, углерод-кислородными, углерод-азотными, углерод-серными связями:



а также полимеризоваться могут насыщенные соединения циклического строения, содержащие в цикле гетероатом. В этих случаях при полимеризации происходит размыкание цикла и образование линейного гетероцепного полимера:



Процесс цепной полимеризации состоит из трех элементарных реакций:

#### 1. Реакция инициирования (образование активного центра).

Активными центрами процесса цепной полимеризации могут быть свободные радикалы ( $R^\cdot$ ) – электронейтральные частицы, имеющие один или два неспаренных электрона, или ионы – положительно или отрицательно заряженные частицы. В соответствии с характером активных центров различают радикальную и ионную (катионную и анионную) полимеризацию. Методы образования этих активных центров различны. Активные радикалы могут образоваться при физическом воздействии на мономер (облучение мономера УФ-светом, радиоактивными частицами, термическое инициирование), вещественное или химическое инициирование, т.е. введение веществ, распадающихся на свободные радикалы (перекиси, азосоединения).

Ионная полимеризация протекает под действием катализаторов ( $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{BF}_3$ ,  $\text{Na}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{R-Me}$  и др.) и поэтому часто называется каталитической.

#### 2. Рост цепи.

Образовавшийся активный центр атакует молекулу мономера, вызывает разрыв в ней  $\pi$ -связи или цикла и как бы передает ей свой неспаренный



электрон или заряд. Этот процесс протекает многократно, сопровождается ростом молекулярной массы, длины цепи и удалением активного центра от его источника к концу цепи.

**3. Обрыв цепи** связан с исчезновением активного центра и прекращением роста макромолекулы. Этот процесс может произойти самопроизвольно за счет взаимодействия растущих макроцепей, передачи активного центра другим молекулам (примеси, растворитель, стенки реакционного аппарата и др.) или за счет введения специальных веществ, поглощающих активный центр (**регуляторы, ингибиторы, стоперы**).

Таким образом, длина макромолекулы, а следовательно и молекулярная масса полимера зависят от соотношения скоростей элементарных реакций процесса цепной полимеризации. Каждой из стадий процесса можно управлять и активно регулировать молекулярную массу и строение образующейся молекулы полимера.

Рассмотрим механизм радикальной цепной полимеризации стирола.

1. Зарождение цепи:

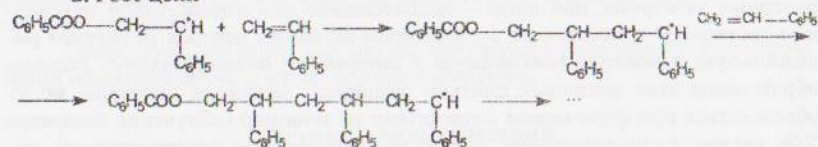


перекись бензоила  
(инициатор)



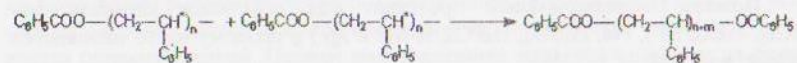
стирол  
(мономер)                      активный центр (R')

2. Рост цепи

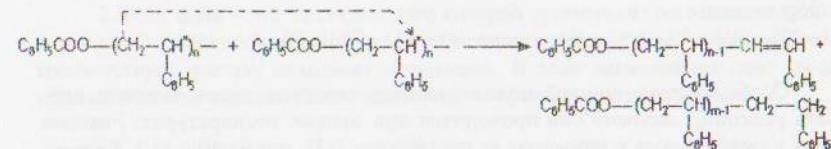


3. Обрыв цепи

Обрыв цепи самопроизвольный:



Это реакция соединения двух полимерных радикалов или реакция рекомбинации. Между столкнувшимися радикалами может произойти реакция диспропорционирования:



Обрыв цепи может произойти путем передачи активного центра на молекулу растворителя или специально введенного вещества с активным водородом (R-OH, RSH, RNH<sub>2</sub> др.):



RSH является **регулятором** молекулярной массы растущего полимера, а RS<sup>•</sup> вследствие своей высокой активности может быть инициатором зарождения новой цепи.

Если в качестве регулятора использовать фенол



то образовавшийся радикал C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sup>•</sup> малоактивен и практически не может начать развитие новой цепи. Такие соединения называются **ингибиторами**.

Пример ионной полимеризации:

а) катионной

1. Зарождение цепи



2. Рост цепи



3. Обрыв цепи



б) анионной

1. Зарождение цепи



2. Рост цепи





### 3. Обрыв цепи



Особенностью ионной полимеризации является очень высокая скорость реакции, поэтому она проводится при низких температурах. Реакция очень чувствительна к условиям ее проведения (рН, примеси и др.). Каталитическая полимеризация широко используется для получения стереорегулярных полимеров.

## Поликонденсация

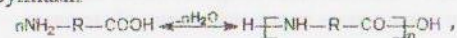
Поликонденсацией называется реакция соединения большого числа молекул за счет активных функциональных групп, сопровождающаяся отщеплением низкомолекулярных веществ: воды, аммиака, хлористого водорода, спирта и др.

По характеру функциональных групп, взаимодействующих между собой при поликонденсации, мономеры делятся на:

1. Мономеры с взаимодействующими однородными функциональными группами



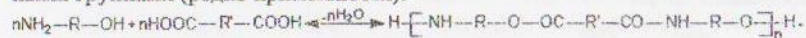
2. Мономеры с взаимодействующими разнородными функциональными группами



3. Мономеры с не взаимодействующими однородными функциональными группами

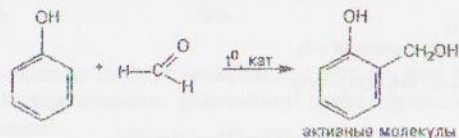


4. Мономеры с не взаимодействующими разнородными функциональными группами (редко применяются).

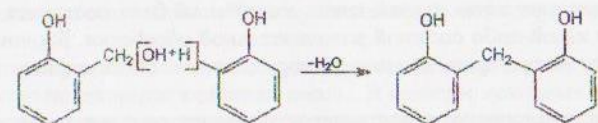


Как и всякий процесс образования полимеров, поликонденсация также протекает в три стадии:

1. Образование активных центров в мономере должно происходить заранее, до начала реакции поликонденсации или представлять собой активацию имеющихся в мономере функциональных групп под влиянием условий процесса. Например, при синтезе фенолоформальдегидного полимера



2. Рост цепи – это та стадия, при которой происходит отщепление малых молекул. Это приводит к тому, что состав элементарных звеньев полимера не соответствует составу исходных мономеров. В этом заключается одно из основных отличий реакции поликонденсации от реакции полимеризации



В процессе роста цепи образуются самостоятельные устойчивые промежуточные соединения. Вся реакция представляет собой сумму односторонних реакций соединений, требующих для последующего взаимодействия активации.

### 3. Обрыв цепи

Второй характерной особенностью реакции поликонденсации является ее обратимость. При достижении состояния равновесия скорость образования полимера на каждой стадии взаимодействия равна скорости его разложения.

Для получения полимера с большой молекулярной массой необходимо нарушать это равновесие, удаляя выделяющиеся молекулы низкомолекулярных веществ. Для этого повышают температуру реакционной среды или ведут процесс при пониженном давлении. Повышение температуры необходимо также для активации функциональных групп и для понижения вязкости среды, а понижение давления способствует устойчивости полимера при высокой температуре.

Процесс поликонденсации может прекратиться по многим причинам: установившегося равновесия, увеличения вязкости среды и снижения при этом подвижности молекул, нарушения эквивалентности функциональных групп.

## Способы проведения полимеризации и поликонденсации

В зависимости от требований, предъявляемых к полученным продуктам, вида мономеров, природы инициатора и способа регулирования молекулярной массы полимера используют разные технологические способы проведения процесса образования полимера.

Известны следующие основные способы полимеризации: блочная, в растворе и эмульсионная полимеризация.

Блочная полимеризация или полимеризация в массе проводится в среде чистого мономера чаще всего в присутствии инициатора. В результате образуется монолитная твердая масса полимера (блок), имеющая форму сосуда, в котором проводилась реакция. Достоинством метода является получение полимера в чистом состоянии, а недостатком – трудность отвода



большого количества тепла, выделяющегося в процессе полимеризации, что ухудшает равномерность температурного режима процесса и затрудняет получение полимера с необходимой молекулярной массой. Кроме того, удаление блока и его переработка связаны с большими трудностями. Во избежание этого полимеризацию проводят с малой скоростью в небольшом объеме. Метод применяют в том случае, когда полученный блок поступает в эксплуатацию без какой-либо сложной дополнительной обработки. Блочным способом получают полистирол, поливинилхлорид, полиметилметакрилат (прозрачные стекла).

**Полимеризация в растворе** осуществляют в среде растворителя, в котором растворяется мономер и полимер, или в среде растворителя, в котором растворяется только мономер. По первому методу полученный раствор полимера – «лак» применяют как таковой или выделяют полимер осаждением или испарением растворителя. Во втором случае полимер по мере образования выпадает в твердом виде и может быть отделен фильтрованием. В растворе главным образом проводят каталитическую полимеризацию.

**Эмульсионная полимеризация** является наиболее распространенным промышленным способом получения полимеров. Эмульсионная полимеризация протекает с большой скоростью при относительно низкой температуре, что позволяет получать полимеры с высокой средней молекулярной массой ( $\bar{M}$ ) и относительно низкой полидисперсностью. В качестве дисперсионной среды обычно используют воду, приготавливая эмульсию, содержащую 30-60% мономера. Такие эмульсии неустойчивы и поэтому в систему вводят эмульгатор, который стабилизирует эмульсию. В качестве эмульгаторов применяют мыла жирных кислот, соли ароматических сульфокислот и другие поверхностно-активные вещества (ПАВ). Обычно эмульсионную полимеризацию проводят в присутствии водорастворимых инициаторов (персульфатов калия, натрия, аммония –  $Me_2S_2O_8$ , перекиси водорода и др.). В результате такой полимеризации эмульсия мономера превращается в тонкую дисперсию полимера – латекс, который или непосредственно используется для дальнейшей переработки, или из него выделяют полимер. При эмульсионной полимеризации основными компонентами реакционной смеси являются: мономер, инициатор, дисперсионная среда, эмульгатор. Кроме того, в реакционную смесь вводят регуляторы pH (буферные смеси), регуляторы полимеризации для получения более однородных макромолекул. Процесс ведут при нагревании и перемешивании.

Для получения поликонденсационных полимеров применяют также два своеобразных способа: в расплаве и на поверхности раздела двух фаз.

Если исходные компоненты и полимер устойчивы при температуре плавления, поликонденсацию проводят в расплаве при температуре 200-280°. Очень важно обеспечить равномерный обогрев реакционной смеси. Для уменьшения вероятности протекания побочных реакций (окисления, разложения, декарбонирования и др.) процесс проводят в атмосфере инертного

газа и заканчивают обычно в вакууме для более полного удаления малых молекул, образующихся в процессе поликонденсации. По окончании реакции и охлаждении реактора полимер застывает в виде блока, имеющего форму реактора. Последующая переработка таких блоков затруднена и поэтому расплавленную массу полимера выдавливают из реактора в виде ленты, которую после охлаждения измельчают. Из полученной крошки формируют различные изделия.

По второму методу получают полиэфиры, полиамиды, полиуретаны и многие другие поликонденсационные смолы. В качестве исходных продуктов используют диамины или гликоли и хлорангидриды соответствующих кислот, при этом в качестве побочного вещества выделяется хлористый водород. Диамин или гликоль растворяется в воде, хлорангидрид кислоты растворяется в бензоле или хлороформе. Поликонденсация происходит в органической фазе, в которую диффундирует диамин или гликоль. Выделяющийся хлористый водород быстро уходит в водную фазу, где связывается заранее добавленной содой. Полимер в виде пленки образуется на границе раздела двух несмешивающихся жидких фаз и непрерывно извлекается (вытягивается) из реакционной среды. В данных условиях реакция протекает при комнатной температуре с большой скоростью и образующиеся полимеры имеют очень большую молекулярную массу.

#### Вопросы для самоподготовки

1. Назовите основные методы получения полимеров и укажите их принципиальные различия.
2. Из каких мономеров возможно получение полимеров и как связано строение образующихся полимеров с составом мономеров?
3. Разберите механизм цепной полимеризации на примере а) радикальной полимеризации пропилена (инициатор – перекись водорода), б) катионной полимеризации стирола (катализатор – хлористый алюминий), в) анионной полимеризации хлорвинила (катализатор – металлический натрий).
4. Напишите уравнение реакции сополимеризации стирола и бутадиена-1,3, укажите элементарное звено образующегося полимера.
5. Какие полимеры называются стереорегулярными, каких видов они бывают и какие они имеют особенности?
6. Какие вещества называются инициаторами, регуляторами и ингибиторами? В чем суть их действия и каковы различия двух последних?
7. Напишите уравнения реакций образования мочевиноформальдегидного полимера, полиамида, полиэфира простого и сложного.
8. Как активируются реакции поликонденсации? Как смещается равновесие реакции поликонденсации и регулируется молекулярная масса образующегося полимера?



9. Напишите уравнение реакции получения полимера из метилового эфира метакриловой кислоты. Укажите метод и способ получения оргстекла на его основе.

10. Из каких мономеров получают синтетические каучуки? Приведите пример уравнения реакции и укажите способ производства синтетического латекса.

11. Чем отличается изотактический полимер от синдиотактического и каковы преимущества обоих перед атактическим?

### Особенности физических состояний полимеров

Многочисленные полимерные вещества по их механическим свойствам при комнатной температуре разделяются на три большие группы:

1. Текучие полимеры, способные необратимо менять свою форму под действием даже очень малых механических напряжений. Они имеют аморфное строение, аналогичное строению жидких тел.

2. Эластичные полимеры, способные обратимо деформироваться на многие сотни процентов при воздействии относительно небольших напряжений. Примерами эластичных полимеров являются каучуки, резины.

3. Твердые полимеры, т.е. полимеры, требующие даже для небольшой деформации воздействия сравнительно высоких напряжений и легко восстанавливающие свою исходную форму после прекращения действия сил.

Эти полимеры могут иметь как аморфное, так и кристаллическое строение.

Твердое и текучее состояния известны и для низкомолекулярных веществ. Такие твердые тела прозрачны и хрупки, напоминают стекло. **Твердые аморфные полимеры** также находятся в **стеклообразном** состоянии. Полимеры в текучем состоянии по многим свойствам сходны с жидкостями, но отличаются от них очень большой вязкостью, поэтому их **жидкое состояние называется вязкотекучим**. **Высокоэластическое** состояние характерно только для полимеров.

Аморфные полимеры могут находиться в трех физических состояниях, переходя из одного в другое при нагревании или охлаждении. В отличие от фазовых превращений переход из одного физического состояния в другое не имеет определенных температурных точек, а происходит непрерывно, постепенно.

При практическом использовании полимерных материалов весьма важными характеристиками являются их механические свойства и в первую очередь упругие свойства и прочность, а также зависимость этих свойств от температуры. В связи с этим широкое распространение получил **термомеханический метод исследования** полимеров, основанный на определении зависимости деформации полимерного образца от температуры при фиксированных условиях воздействия механических напряжений и заданной скорости нагревания.

Чтобы рассмотреть сущность термомеханического метода исследования полимеров целесообразно познакомиться с общими закономерностями влияния временных факторов на поведение полимеров. Если к образцу полимера в виде полоски приложить механическое растягивающее напряжение (подвесить к полоске какой-либо груз), то длина полоски будет постепенно увеличиваться при одновременном уменьшении ее поперечного сечения. Этот процесс может продолжаться очень долго (в отдельных случаях годы). Это явление получило название **упругого последействия**. Такое поведение макромолекул может быть объяснено гибкостью их цепей, соответственно скрученностью. Воздействие внешней растягивающей силы приводит к распрямлению скрученных молекул и их передвижению в направлении действующей силы, т.е. к развитию деформации. Наличие внутри- и межмолекулярных взаимодействий препятствует обоим этим процессам и приводит к тому, что для развития деформации требуется определенное время. С повышением температуры упругое последействие развивается быстрее. Для линейного полимера через некоторое время устанавливается равновесие между механическим напряжением, распрямляющим молекулы, и тепловым движением, стремящимся их скручивать. В результате этого частично распрямленные макромолекулы начинают медленно перемещаться относительно друг друга, начинается стационарное вязкое течение. Таким образом, удлинение образца должно состоять из двух слагающих: первое – раскручивание молекул, второе – **вязкое течение** (смещение молекул относительно друг друга). Первое слагаемое, достигнув определенного значения, будет оставаться постоянным, пока действует напряжение, второе будет тем больше, чем дольше действует напряжение. После прекращения действия силы удлинение, вызванное перемещением макромолекул в процессе вязкого течения, останется **необратимым**. Это **пластическая деформация**. Удлинение, связанное с распрямлением молекул, начнет сокращаться, так как вследствие теплового движения молекулы снова начнут скручиваться, то есть эта часть деформации обратима и называется **эластичной деформацией**.

*По термомеханической кривой можно определить интервалы температур, в которых развиваются все слагающие деформации: упругая, эластическая и пластическая*

Термохимическая кривая состоит из трех участков, соответствующих трем физическим состояниям. Участок I отвечает области стеклообразного состояния, для которого характерны незначительные обратимые деформации. Участок II относится к высокоэластическому состоянию полимера, для которого характерны большие обратимые деформации. Участок III отвечает области вязкотекучего состояния, для которого характерны необратимые деформации или течение. С увеличением молекулярной массы полимера возрастает температура стеклования и температура текучести.



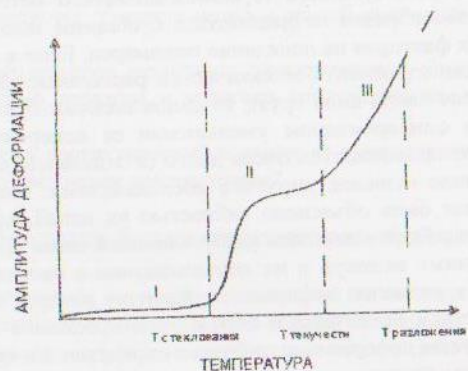


Рис. 2. Термомеханическая кривая деформации полимера

Таким образом, аморфный линейный полимер при нагревании последовательно проходит через три состояния. Переход происходит постепенно в некотором температурном интервале.

Имеются полимеры, существующие только в двух или даже в одном физическом состоянии. Первое имеет место, если  $T_r < T_t$ , а второе, если  $T_r < T_s$ . По термической кривой можно сделать вывод о возможности использования полимера в тех или других температурных и динамических условиях, а также об условиях его механической переработки.

Отличительной чертой кристаллических полимеров является четкий переход от одного фазового состояния к другому.

### Растворы полимеров

Полимеры способны растворяться в низкомолекулярных веществах. Большие размеры макромолекул вносят ряд особенностей в процесс растворения и свойства образующихся растворов. Взаимное перемешивание молекул полимера и растворителя всегда протекает с уменьшением свободной энергии. Но вследствие гибкости макромолекул отдельные части цепи ведут себя в растворе с известной независимостью, и поэтому каждая длинная макромолекула эквивалентна нескольким малым молекулам. Это вызвало повышение значения осмотического давления, понижение упругости пара над раствором и другие отклонения термодинамических свойств растворов полимеров от свойств растворов низкомолекулярных веществ. Однако эти отклонения становятся малыми при достаточном разбавлении растворов и для очень разбавленных растворов полимеров выполняются законы Вант-Гоффа и Рауля.

Поскольку подвижность молекул растворителя намного превышает подвижность макромолекул, то на первой стадии растворения происходит проникновение растворителя внутрь полимера, сопровождающееся значительным увеличением его объема. Однако при многократном увеличении объема полимер сохраняет свою форму. Это явление, известное под названием **набухания**, представляет первую стадию растворения полимера. Если растворимость низкомолекулярного вещества в полимере неограниченная, то после набухания постепенно происходит дальнейшее раздвижение цепных молекул и их диффузия в растворитель с образованием однородного раствора полимера. Пространственные полимеры с небольшим числом межмолекулярных связей также набухают в соответствующих растворителях, но остаются в равновесии с чистым растворителем, так как сетчатая структура прочно связывает их с другими молекулами в единую систему.

Вследствие огромной вязкости самих полимеров даже малоконцентрированные растворы обладают большой вязкостью, а растворы, содержащие 20-30% вес. растворителя, уже близки по механическим свойствам к исходным полимерам. Основное отличие свойств такого раствора от свойств полимера состоит в понижении температуры стеклования ( $T_{ст}$ ) и текучести ( $T_t$ ) по мере повышения содержания растворителя. При этом, однако, несколько изменяются и другие свойства. Подобные растворы более мягкие и пластичные, чем исходные полимеры, откуда и произошло название вводимых в полимеры низкомолекулярных веществ: **мягчители** или **пластификаторы**.

Введение значительного количества растворителя придает раствору достаточную текучесть в довольно широком интервале температур. Такими растворами являются различные лаки и клеи. Свойства концентрированных растворов полимеров представляют большой интерес для понимания процессов получения и переработки растворов полимеров, для рационального использования свойств пластифицированных полимеров в различных изделиях.

### Химические свойства полимеров

Несмотря на широкое промышленное использование химических превращений полимеров до сих пор не проводилось достаточно систематических исследований их химических свойств и в химии высокомолекулярных соединений главное внимание уделялось методам синтеза полимеров. Лишь в последние годы реакции высокомолекулярных соединений становятся предметом большого числа исследований, которые должны открыть новые возможности синтеза полимеров с ценными свойствами, а также помочь в выяснении механизма превращений высокомолекулярных соединений в живой природе.

Химические реакции высокомолекулярных соединений не отличаются от реакций низкомолекулярных веществ, но большая величина и сложность строения макромолекул вносят в эти превращения свои особенности.



В химии высокомолекулярных соединений различают реакции звеньев цепи-полимераналогичные превращения и макромолекулярные реакции.

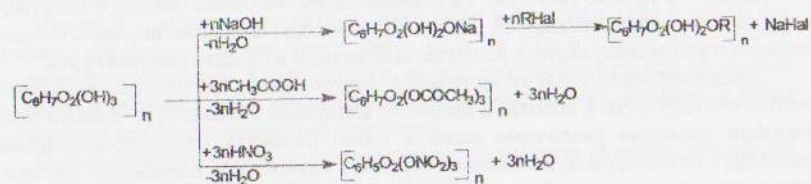
### Полимераналогичные превращения

Реакции звеньев полимерной цепи приводят к изменениям химического состава полимеров без изменения степени полимеризации, структуры основной цепи полимера. Такие реакции называются полимераналогичными. Это реакции функциональных групп полимера с низкомолекулярными веществами



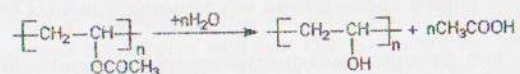
Лучше всего изучены химические свойства природных высокомолекулярных соединений (целлюлозы, крахмала, белков, каучука), которые были известны за много десятков лет до появления синтетических полимеров.

Целлюлоза как многоатомный спирт реагирует с основаниями, кислотами и их производными, галогеналкилами и алкилсульфатами, образуя алколяты, сложные и простые эфиры соответственно:



Производные целлюлозы (искусственные полимеры), полученные ее химической переработкой, широко используются для получения волокон, лаков, пленок, пластмасс и других ценных материалов самого различного назначения.

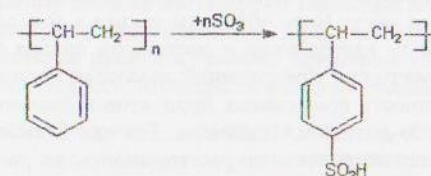
Поливиниловый спирт, используемый для производства волокна, лаков, не может быть получен полимеризацией мономера, так как он неустойчив и перегруппировывается в соединение, неспособное к полимеризации. Его получают гидролизом готового полимера поливинилацетата (ПВА):



Высокомолекулярные углеводороды, так же как и низкомолекулярные парафины, химически инертны. Они вступают в химические реакции лишь

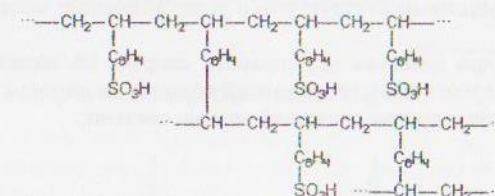
при повышенной температуре, при которой обычно происходит деструкция полимера.

Для бензольного ядра полистирола характерны все реакции ароматических соединений. Например, полистирол можно просульфировать  $\text{SO}_3$  в диоксиде (сульфированный полистирол приобретает целый комплекс новых свойств).

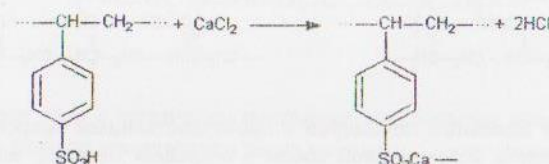


Сульфированный полистирол растворим в воде, применяется в качестве эмульгатора и для различных пропиток.

Сополимеры стирола и дивинилбензола сульфировать серной кислотой в присутствии  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  - в качестве катализатора. Продукты сульфирования имеют пространственную структуру и поэтому нерастворимы. Они являются полиэлектролитами и получили большое практическое применение в качестве ионообменных смол (катиониты),



Эти смолы содержат подвижный водород в сульфогруппе, способный обмениваться на другие катионы. Это, например, используется для умягчения воды и очистки ее от примесей различных катионов:



Для полимераналогичных превращений полимеров характерно участие в реакции не всей молекулы как единого целого, а отдельных ее участков и звеньев. Так при нитровании или ацилировании целлюлозы получается не



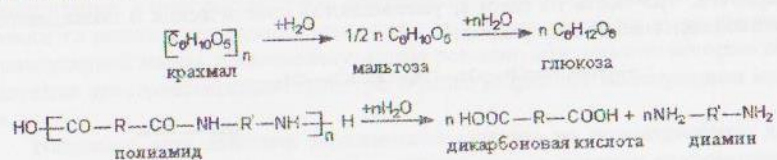




## Деструкция полимеров

Реакциями деструкции называются реакции, протекающие с разрывом связи основной молекулярной цепи и приводящие к понижению молекулярной массы полимера без изменения его химического состава. Деструкция является очень важной реакцией в химии высокомолекулярных соединений. Ею пользуются для определения строения высокомолекулярных соединений, а так же для получения из природных полимеров ценных низкомолекулярных веществ, например, глюкозы из целлюлозы и крахмала.

Деструкция полимеров может протекать под действием химических агентов (воды, кислот, спиртов, кислорода и др.) Химическая деструкция наиболее характерна для гетероцепных полимеров и протекает избирательно – с разрывом связи углерод – гетероатом. Конечным продуктом химической деструкции является мономер. Из гетероцепных полимеров наиболее легко расщепляется под влиянием воды (гидролиз) сложные полиэферы, полиамиды. Большое практическое значение имеет гидролиз полисахаридов. Так при полном гидролизе крахмала и целлюлозы образуется глюкоза, катализаторами этой реакции являются ионы водорода(кислоты), а также ферменты



Окислительная деструкция полимеров хотя и относится к химическим процессам расщепления, но протекает значительно менее избирательно, чем другие виды химической деструкции. Наиболее важным процессом является окисление полимеров при их эксплуатации кислородом воздуха под влиянием световой, тепловой или иного вида энергии. Эти реакции обуславливают старение полимеров. Старением называются изменение физико-химических и физико-механических свойств полимеров в процессе эксплуатации. Ненасыщенные высокомолекулярные углеводороды (каучуки) деструктируются под влиянием кислорода значительно быстрее, чем насыщенные.



Деструкция полимеров под влиянием физических воздействий обычно протекает не избирательно, так как энергетические характеристики всех химических связей очень близки, также как и механизмы протекающих при этом реакций. Знание механизма и основных закономерностей процессов де-

струкции полимеров необходимо для регулирования этих реакций, чтобы в тех случаях, когда деструкция является технологической задачей, интенсифицировать ее, а при переработке и эксплуатации полимеров – свести до минимума.

Многие виды деструкции накладываются друг на друга, и в зависимости от условий эксплуатации полимеров получает преимущество какой-либо из них. В процессе эксплуатации изделия, сформованные из полимеров, претерпевают различные виды механохимических воздействий, которые приводят к изменению структуры и свойств полимеров. Сначала наступает «утомление», а затем глубокое «старение» полимера, которые делают невозможным его дальнейшее использование.

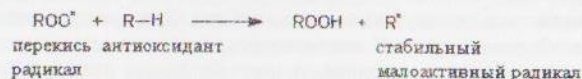
Изучение процессов деструкции полимеров позволяет разрабатывать научные основы их стабилизации.

## Стабилизация полимеров

Увеличение срока эксплуатации полимерных материалов в различных областях народного хозяйства без существенного изменения их физико-механических свойств – одна из важнейших задач химиков и технологов.

С целью предупреждения или замедления старения полимеров к ним добавляются различные стабилизаторы:

**Антиоксиданты** – ингибиторы термоокислительной деструкции полимеров, протекающей по цепному радикальному механизму. Действие антиоксидантов направлено на разрушение перекисей образующихся при окислении:



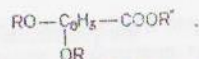
В качестве антиоксидантов применяются ароматические амины (Ar-NH<sub>2</sub>), алкилфенолы (R-Ar-OH) и другие аналогичные соединения с подвижным водородом и разветвленной системой сопряжения.

**Фотостабилизаторы** повышают устойчивость полимеров к фотохимической деструкции. Они способны преобразовывать поглощаемую ими световую энергию, при этом излучаемая ими энергия должна быть меньше поглощаемой и безопасной для полимера. Такими фотостабилизаторами, заранее вводимыми в полимер, могут быть

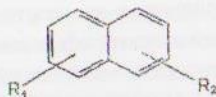




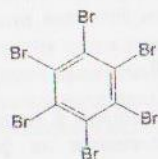
или эфиры салициловой кислоты



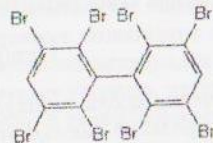
Антирады тормозят старение полимеров под влиянием радиоактивных излучений. Это, в основном, ароматические соединения с конденсированными ядрами



Антипирены применяются для предотвращения или снижения горючести. Такими свойствами обладают бромсодержащие органические соединения:



гексабромбензол



октабромдифенил

### Полимерные материалы и их применение в строительстве

Полимерные материалы обладают необходимым комплексом ценных физико-химических эксплуатационных свойств. Это прежде всего прочность, небольшая объемная масса и эластичность, высокая водо-, газо- и паронепроницаемость, химическая стойкость и устойчивость к коррозии и др.

Полимерные материалы широко применяются в строительной практике для внешней и внутренней отделки зданий, покрытия полов, гидро-, звуко- и теплоизоляции. Из них изготавливают санитарнотехническое, электротехническое оборудование. Номенклатура полимерных строительных материалов и изделий превышает несколько тысяч.

В настоящее время уже определились основные направления наиболее целесообразного использования полимеров в строительстве. При этом следует сказать, что полимеры в чистом виде в качестве связующего при производстве строительных материалов применяются крайне редко. Из них обычно составляют соответствующие композиции с добавлением пластификаторов, мягчителей, отвердителей, стабилизаторов и красителей. При этом стремятся снизить их расход в формовочных массах, добавляя к ним наполнители, заполнители (графит, сажа, мел, металл, бумага, ткань, опилки, стружки и т.д.), которые кроме того повышают механическую прочность полимеров.

Волокна получают путем продавливания растворов или расплавов полимеров через тонкие отверстия в пластине с последующим затвердеванием. К волокнообразующим синтетическим полимерам относятся ливневые полиамиды, полиакрилонитрилы, полиэфиры и др.

Пленки получают из расплавов полимеров методом продавливания через щелевидные фильеры или методом нанесения растворов полимеров на движущуюся ленту, или методом каландрирования (каландры – параллельные валки, движущиеся навстречу друг другу). Применяются в качестве упаковочного, электроизоляционного материала.

Лаки – растворы пленкообразующих веществ в органических растворителях. Применяются для электроизоляционных покрытий, в качестве лакокрасочных эмалей, грунтовочного материала.

Клеи – композиции, способные соединять различные материалы. Клеи подразделяются на: термопластичные, терморезактивные и резиновые. Термопластичные клеи образуют связь с поверхностью в результате затвердевания при охлаждении или испарении растворителя. Терморезактивные клеи образуют связь с поверхностью в результате отвердевания (образования поперечных сшивок при добавлении отвердителя или при прогреве). Резиновые клеи затвердевают в результате вулканизации.

Пластмассы – это материалы, содержащие полимер, который при формировании изделий, находится в вязкотекучем состоянии, а при эксплуатации – в твердом стеклообразном. Все пластмассы подразделяются на реактопласты и термопласты. При формировании реактопластов происходит необратимая реакция отвердевания, заключающаяся в образовании сетчатой структуры полимера. К реактопластам относятся материалы на основе феноло-, мочевиноформальдегидных, эпоксидных и других смол. Термопласты способны многократно переходить в вязкотекучее состояние при нагревании и стеклообразное при охлаждении. К термопластам относятся материалы на основе полиолефинов и их производных.

Композиты состоят из основы (органической, полимерной, углеродной, металлической, керамической), армированной наполнителем в виде высокопрочных волокон или нитевидных кристаллов. Композиты на основе полимеров используются как конструкционные, электро-, теплоизоляционные материалы, коррозионностойкие, антифрикционные материалы в автомобильной, станкостроительной, электротехнической, авиационной, радиотехнической, горнорудной промышленности, космической технике, химическом машиностроении и строительстве. Многие композиционные полимерные материалы по прочности не уступают металлам.

### Вопросы для самоподготовки

1. Назовите физические состояния полимеров и объясните, почему нельзя перевести полимер в газообразное состояние.
2. В чем сущность термомеханического метода исследования полимеров?
3. Что такое упругое последействие, каковы его причины?
4. Укажите основные составляющие деформации полимеров и их особенности.
5. По термомеханической кривой укажите температурные интервалы физических состояний полимеров.



6. Каковы особенности кристаллических полимеров?
7. Опишите ступенчатый процесс растворения полимеров. Чем отличается процесс растворения линейных полимеров от сетчатых?
8. Какие вещества называются пластификаторами? В чем суть их действия и когда они применяются?
9. Продемонстрируйте полимераналогичные превращения на примере полипропилена, полиметилакриловой кислоты.
10. Назовите особенности химических реакций высокомолекулярных соединений по сравнению с низкомолекулярными веществами.
11. Каково значение и применение полимераналогичных и макрореакций?
12. Приведите примеры отверждения полимеров на основе полиакриловой кислоты, эпоксидных смол.
13. Какие вещества можно использовать для отверждения поливинилового спирта?
14. Перечислите виды деструкции полимеров. Укажите полезное и вредное направления этих реакций полимеров.
15. Что такое «старение» полимеров, и каковы меры борьбы с ним?
16. Укажите основные классы стабилизаторов и суть их действия.
17. Перечислите компоненты пластмасс и композитов.
18. Назовите принципиальное отличие термопластов от реактопластов.
19. В каких условиях могут работать термопластичные и терморезистивные клеи?
20. Представьте основные направления использования полимеров в строительстве.

### Типовые задачи к контрольной работе и контрольному тестированию

Вопросы контрольного тестирования по теме «Высокомолекулярные соединения», входящие в итоговый контроль после завершения изучения химии могут выглядеть следующим образом:

1. В качестве мономера в реакциях полимеризации используют соединения, содержащие \_\_\_\_\_  
 а) кратные связи; б) -ОН группы;  
 в) карбоксильные группы; г) водородные связи.
2. Полимерные волокна, образующиеся в результате обработки целлюлозы уксусным ангидридом, называются \_\_\_\_\_  
 а) искусственными; б) натуральными;  
 в) химическими; г) синтетическими.
3. Элементарным звеном полимерного клея ПВА является остаток \_\_\_\_\_  
 а) винилового спирта; б) винуацетата; в) пропилена; г) бутадиена.

4. Кристаллические полимеры в отличие от аморфных обладают \_\_\_\_\_  
 а) интервалом температуры размягчения;  
 б) неопределенным значением температуры плавления;  
 в) температурой размягчения, зависящей от скорости нагревания;  
 г) определенным значением температуры плавления.
5. Линейные полимеры могут быть получены из мономеров, содержащих \_\_\_\_\_  
 а) три и более функциональные группы;  
 б) две функциональные группы;  
 в) одну функциональную группу;  
 г) функциональность соединения не имеет значения.
6. К синтетическим неорганическим полимерам относятся \_\_\_\_\_  
 а) целлюлоза; б) кварц; в) корунд; г) алмаз.
7. Молекулы полимеров, состоящие из множества повторяющихся звеньев, называются \_\_\_\_\_  
 а) фибриллами; б) супрамолекулами;  
 в) макромолекулами; г) мицеллами.
8. К неорганическим полимерам относится \_\_\_\_\_  
 а) фосфор красный; б) параформ; в) йод; г) сера.
9. К карбоцепным полимерам, цепь которых состоит только из атомов углерода, относятся \_\_\_\_\_  
 а) полипропилен; б) капрон; в) крахмал; г) полиуретан.
10. К природным полимерам относятся \_\_\_\_\_  
 а) гормоны; б) нуклеиновые кислоты;  
 в) витамины; г) дисахариды.
11. Среди перечисленных понятий химии ВМС лишними являются \_\_\_\_\_  
 а) сополимеризация; б) гомополимеризация;  
 в) поликонденсация; г) дистилляция.
12. Неорганической кислотой, образующей полимер, является \_\_\_\_\_  
 а)  $H_3PO_4$ ; б)  $H_2SiO_3$ ; в)  $H_2CO_3$ ; г)  $H_2SO_4$ .
13. Число мономерных звеньев, образующих молекулу полимера, называется степенью \_\_\_\_\_  
 а) упорядоченности; б) полимеризации;  
 в) кристалличности; г) термопластичности.



14. Степень полимеризации полиэтилена со средней молекулярной массой 28000 равна \_\_\_\_\_

- а)  $10^3$ ; б)  $10^2$ ; в)  $10^4$ ; г) 28.

15. В качестве низкомолекулярного вещества в реакциях поликонденсации чаще всего образуются: \_\_\_\_\_

- а) NaCl; б)  $\text{CO}_2$ ; в)  $\text{H}_2\text{S}$ ; г)  $\text{H}_2\text{O}$ .

16. Первая стадия процесса полимеризации, в которой происходит образование активного центра, называется \_\_\_\_\_

- а) конденсацией; б) ингибированием;  
в) иницированием; г) вулканизацией.

17. Основную массу промышленно важных полимеров получают \_\_\_\_\_

- а) поликонденсацией; б) вулканизацией;  
в) полимеризацией; г) сополимеризацией.

18. Особенностью реакцией полимеризации, отличающей ее от поликонденсации, является \_\_\_\_\_

- а) отсутствие разветвленных структур;  
б) отсутствие побочных низкомолекулярных веществ;  
в) образование побочных низкомолекулярных;  
г) ступенчатость образования полимера.

19. Процесс образования полимера путем последовательного присоединения молекул мономера называется \_\_\_\_\_

- а) поликонденсацией; б) полимеризацией;  
в) полидеструкцией; г) полиэтерификацией.

20. Ионная полимеризация происходит через стадию образования активных центров, в качестве которых выступают \_\_\_\_\_

- а) активные молекулы и анионы; б) катионы и радикалы;  
в) радикалы и анионы; г) катионы и анионы.

21. Макромолекулы вулканизированного каучука в отличие от натурального имеют структуру \_\_\_\_\_

- а) линейную; б) стереорегулярную; в) сетчатую; г) разветвленную.

22. К карбоцепным высокомолекулярным соединениям относятся \_\_\_\_\_

- а) полистирол; б) полиамид; в) крахмал; г) натуральный каучук.

23. Полимеры, в молекулах которых звенья цепи располагаются в определенном порядке, называются \_\_\_\_\_

- а) шитыми; б) стереорегулярными; в) атактическими; г) привитыми.

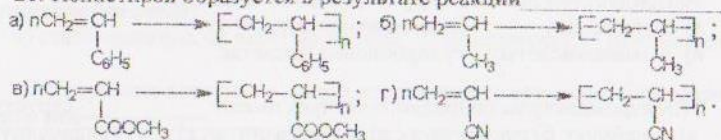
24. Структурное звено  $\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ | \\ \text{CN} \end{array}$  содержится в макромолекулах \_\_\_\_\_

- а) полиметилметакрилата; б) полистироля;  
в) полиакрилонитрила; г) полипропилена.

25. Синтетическое волокно капрон можно получать из \_\_\_\_\_

- а)  $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_5\text{COOH}$ ; б)  $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_5\text{COOH}$ ; в)  $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$ ; г)  $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_5\text{NH}_2$ .

26. Полистирол образуется в результате реакции \_\_\_\_\_



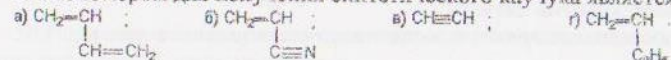
27. Мономером для получения плексигласа (оргстекла) является \_\_\_\_\_

- а) бутилен; б) пропилен; в) хлорвинил; г) метилметакрилат.

28. Структурное звено  $-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$  содержится в макромолекуле \_\_\_\_\_

- а) фреона; б) капрона; в) тефлона; г) найлона.

29. Мономером для получения синтетического каучука является \_\_\_\_\_



30. Для получения фенолоформальдегидного полимера — новолака используют \_\_\_\_\_

- а)  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$  и  $\text{HCHO}$ ; б)  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$  и  $\text{CH}_3\text{COOCH}_3$ ; в)  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$  и  $\text{HCHO}$ ; г)  $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_3$  и  $\text{HCOOH}$ .

31. Полимер, используемый для получения ацетатного шелка, получают \_\_\_\_\_

- а) обработкой полистирола уксусной кислотой;  
б) полимеризацией винилацетата;  
в) взаимодействием целлюлозы с метиловым спиртом;  
г) взаимодействием целлюлозы с уксусным ангидридом.

32. Структурное звено  $-\text{CO}-\text{NH}-(\text{CH}_2)_6-$  содержится в макромолекулах \_\_\_\_\_

- а) полиэфира; б) полиамида; в) полиуретана; г) полиэпоксида.



33. Продукт вулканизации каучука, содержащий < 5% серы называется \_\_\_\_\_  
 а) латекс; б) резина; в) эбонит; г) резол.
34. Природные полимеры крахмал и целлюлоза построены из остатков \_\_\_\_\_  
 а) лактозы; б) глюкозы; в) фруктозы; г) сахарозы.
35. При нагревании белков в водных растворах кислот и щелочей происходит \_\_\_\_\_  
 а) окисление; б) денатурация; в) деструкция; г) гидролиз.
36. Продуктами полного гидролиза белков являются \_\_\_\_\_  
 а) α-глюкоза; б) диаминокислоты;  
 в) α-аминокислоты; г) карбоновые кислоты.
37. Макромолекулы природного каучука имеют \_\_\_\_\_ структуру  
 а) линейную; б) лестничную; в) разветвленную; г) неупорядоченную.
38. Высокмолекулярные соединения, многократно меняющие свое физическое состояние при изменении температуры, называются \_\_\_\_\_  
 а) изотропными; б) изотактическими;  
 в) термопластичными; г) термореактивными.
39. Первичная структура белка определяется \_\_\_\_\_  
 а) полярным взаимодействием заместителей;  
 б) сульфидными мостиками;  
 в) водородными связями;  
 г) последовательностью соединения остатков аминокислот.
40. Механическая прочность полимеров повышается путем добавления в них веществ, которые называются \_\_\_\_\_  
 а) ингибиторы; б) антиоксиданты; в) наполнители; г) пластификаторы.
41. Высокоэластическое состояние полимера обуславливается \_\_\_\_\_  
 а) сетчатой структурой;  
 б) гибкостью макромолекул;  
 в) кристалличностью и наличием кратных связей;  
 г) огромным числом межмолекулярных связей.
42. Реакции, которые сопровождаются изменением структуры макромолекул и их степени полимеризации, называют \_\_\_\_\_  
 а) макрореакциями; б) реакциями термомеханической деструкцией;  
 в) реакциями звеньев цепи; г) полимераналогичными превращениями.

43. Процесс изменения свойств полимеров во времени под влиянием внешних условий в процессе эксплуатации называется \_\_\_\_\_  
 а) деформацией; б) эрозией; в) тиксотропией; г) старением.
44. Разрушение полимеров под действием физико-механических факторов называется \_\_\_\_\_  
 а) крекингом; б) дестабилизацией; в) деструкцией; г) коррозией.
45. Процесс образования дисульфидных мостиковых связей в структуре каучука называется \_\_\_\_\_  
 а) деформацией; б) деструкцией; в) вулканизацией; г) сульфированием.
46. Для повышения эластичности и устранения хрупкости в полимерные композиции вводят \_\_\_\_\_  
 а) стабилизаторы; б) пластификаторы; в) инициаторы; г) отвердители.
47. Получение ацетатного шелка из целлюлозы возможно благодаря наличию в ней \_\_\_\_\_  
 а) метиленовых групп; б) циклических фрагментов;  
 в) эпоксидных групп; г) гидроксильных групп.
48. Реакцией полимеризации можно получить вещество, название которого \_\_\_\_\_  
 а) нейлон; б) глифталь; в) тефлон; г) плексиглас.
49. Мономером для получения бутадиенового каучука является \_\_\_\_\_  
 а)  $\text{CH}_2=\text{CH}=\text{CH}_2$ ; б)  $\text{CH}_2=\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{CH}=\text{CH}_2$ ; в)  $\text{CH}_2=\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$ ; г)  $\text{CH}_2=\text{CH}=\text{CH}=\text{CH}_2$ .
50. Полимер, в молекуле которого заместители расположены по одну сторону полимерной цепи, называется \_\_\_\_\_  
 а) синдиотактическим; б) изотактическим;  
 в) атактическим; г) термореактивным.
51. Пластмассы состоят из \_\_\_\_\_  
 а) полимера, красителя, наполнителя и серы;  
 б) полимера, стабилизатора, пластификатора и отходов древесины;  
 в) цемента, алюминиевой пудры, порошка известняка и стабилизатора;  
 г) битума, песка, щебня и отходов получения синтетического каучука.
52. Лак от латекса отличается тем, что \_\_\_\_\_  
 а) система первого содержит отдельные молекулы полимеров и растворитель, а система второго содержит агрегаты молекул полимера в воде;  
 б) система первого – это раствор полимера, а система второго коллоидный раствор полимера;



- в) система первого – полимер, разбавленный растворителем, а система второго – взвесь полимера;  
 г) первая система содержит олигомер в растворителе, а вторая содержит один полимер.

### Библиографический список рекомендуемой литературы

1. Коровин Н.В. Общая химия: учеб. для техн. направ. и спец. вузов/ Н.В.Коровин.- М.: Высшая школа, 2000. - 558 с.
2. Артеменко А.И. Органическая химия: учеб. для студ. вузов/ А.И. Артеменко.- М.: Высшая школа, 2007. - 560 с.
3. Семчиков Ю.Д. Высокомолекулярные соединения: учеб. для вузов/ Ю.Д. Семчиков.- М.: Изд. центр «Академия», 2005. - 368 с.
4. Стрелихеев А.А., Деревяцкая В.А. Основы химии высокомолекулярных соединений: учеб. пособие для хим.-тех. спец. вузов/ А.А. Стрелихеев.- М.: ГХИ, 1961. - 355 с.

### Оглавление

Введение.....	3
Классификация полимеров.....	5
Номенклатура полимеров.....	9
Синтез высокомолекулярных соединений.....	13
Цепная полимеризация.....	14
Поликонденсация.....	18
Способы проведения полимеризации и поликонденсации.....	19
Особенности физических состояний полимеров.....	22
Растворы полимеров.....	24
Химические свойства полимеров.....	25
Полимераналогичные превращения.....	26
Макромолекулярные реакции.....	28
Деструкция полимеров.....	30
Стабилизация полимеров.....	31
Полимерные материалы и их применение в строительстве.....	32
Типовые задачи к контрольной работе и контрольному тестированию.....	34
Библиографический список рекомендуемой литературы.....	40

### Высокомолекулярные соединения

Методические указания  
к внеаудиторной самостоятельной работе по химии  
для студентов 1-го курса всех специальностей

Составители: к. хим. наук, доц. Барсукова Лариса Георгиевна  
д. техн. техн., проф. Галахов Сергей Сергеевич

Подписано в печать 09.06.2011. Формат 60x84 1/16. Уч.-изд. 2,5.

Усл.-печ. 2,6. Бумага писчая. Тираж 200 экз. Заказ № 210.

Отпечатано: отдел оперативной полиграфии издательства  
учебной литературы и учебно-методических пособий  
Воронежского государственного  
архитектурно-строительного университета  
394006 Воронеж, ул. 20-летия Октября, 84